

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Patent (JP-B) number: 3040310

(24) Date of registration: 03.03.2000

(51)Int.Cl.

C03B 8/02
C03B 20/00

(21)Application number : 06-151993

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 04.07.1994

(72)Inventor : TANAKA HIDEJI
AOYAMA TAKESHI
FURUSAWA MICHITAKA

(54) PRODUCTION OF SYNTHETIC QUARTZ GLASS

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for producing a synthetic quartz glass by recovering ammonia and alcohol, and reusing them in the producing method of the synthetic quartz glass by sol-gel method.

CONSTITUTION: This producing method of the synthetic quartz glass by the sol-gel method, by hydrolyzing and condensation-polymerizing an alkoxy silane in the presence of ammonia, is composed of a process for separating an alcohol-water-ammonia solution from silica fine particles in a turbid solution after solid-liquid separation, a process for separating an alcohol-water-ammonia based vapor into ammonia and recovering a water-alcohol solution, an ammonia circulating process for introducing the recovered ammonia again to a hydrolysis condensation polymerization vessel, a process for distilling a high purity alcohol from the water-alcohol solution thereafter and a process for obtaining the alkoxy silane by allowing the distilled alcohol to react with metal silicon.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.12.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3040310

[Date of registration] 03.03.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3040310号
(P3040310)

(45) 発行日 平成12年 5 月15日 (2000. 5. 15)

(24) 登録日 平成12年 3 月 3 日 (2000. 3. 3)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 0 3 B 8/02
20/00

C 0 3 B 8/02
20/00

H
Z

請求項の数 4 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-151993

(22) 出願日 平成 6 年 7 月 4 日 (1994. 7. 4)

(65) 公開番号 特開平8-12344

(43) 公開日 平成 8 年 1 月16日 (1996. 1. 16)
審査請求日 平成 9 年12月17日 (1997. 12. 17)

(73) 特許権者 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

(72) 発明者 田中 秀二

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地
の 1 信越化学工業株式会社 合成技術
研究所内

(72) 発明者 青山 武

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地
の 1 信越化学工業株式会社 合成技術
研究所内

(74) 代理人 100062823

弁理士 山本 亮一 (外 1 名)

審査官 三崎 仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合成石英ガラスの製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルコキシシランをアンモニアおよび／
またはアンモニア水の存在下で連続的に加水分解、縮重
合してシリカゾル懸濁液を得、これを固液分離し、その
後シリカ微粒子を乾燥、仮焼、焼結して合成石英ガラス
とするゾル・ゲル化法による合成石英ガラスの製造方法
において、固液分離後の白濁液側からアルコール-水-
アンモニア系溶液をシリカ微粒子と分離する工程、アル
コール-水-アンモニア系蒸気をアンモニア、水-アル
コール溶液に分離回収する工程、回収されたアンモニア
を再度加水分解縮重合器に導入するアンモニア循環工
程、その後の水-アルコール系溶液から高純度アルコー
ルを蒸留する工程、当該蒸留アルコールを金属けい素と
反応させてアルコキシシランを得る工程とからなり、こ
のアルコキシシランを始発材として循環させることを特

2

徴とする合成石英ガラスの製造方法。

【請求項 2】 アルコキシシランがテトラメトキシシラ
ンである請求項 1 に記載した合成石英ガラスの製造方
法。

【請求項 3】 アルコール-水-アンモニア系蒸気をア
ンモニアと水-アルコール溶液に分離回収する工程の温
度が 0～30℃である請求項 1 に記載した合成石英ガラス
の製造方法。

【請求項 4】 水-アルコール系溶液から蒸留によって
回収された高純度アルコールがアンモニア 1,000ppm 以
下、水分 1,000ppm 以下である請求項 1 に記載した合成石
英ガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は合成石英ガラスの製造方

法、特にゾル・ゲル法による合成石英ガラスの製造方法において、アンモニアとアルコールを回収、再使用する合成石英ガラスの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体素材、特にシリコン単結晶引き上げ用ルツボ、耐熱性半導体治具などは高純度であると同時に高温での耐熱性に優れていることが必要とされることから、従来の天然石英ガラス粉末に代る合成石英ガラス粉末の使用が検討されており、この合成石英ガラス粉末は半導体封止用樹脂組成物の高純度充填剤としての使用も検討されているが、この充填剤については微量のウラン、トリウムなどを含んでいると、これから放射される α 線によってソフトエラーが引き起こされることから、ウラン、トリウムの含有量の極めて少ないものとすることが要求されている。

【0003】そして、この合成石英ガラスの製造方法については、1)四塩化けい素などを酸水素火炎中で火炎加水分解させてシリカ微粒子とし、耐熱性担体上に堆積すると同時に溶融して合成石英ガラスとする方法、または2)このシリカ微粒子から多孔質ガラス母材を作り、これを溶融して合成石英ガラスとする方法、3)この酸水素火炎の代わりにプラズマ炎を使用する方法などが知られており、また4)アルコキシシランをアルコール溶媒中で酸性触媒の存在下に加水分解してシリカゾルを合成し、これをゲルとした後乾燥し、仮焼、焼結して合成石英ガラスとする、いわゆるゾル・ゲル法も知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、この1)、2)の方法で作られた合成石英ガラスにはガラス中に水酸基(OH基)が数百ppmも残留しているために、高温粘性が低く、真空中高温で発泡するという不利があるし、3)の方法にはコスト高となり、量産化が困難という不利があり、さらに4)のゾル・ゲル法には高純度品を比較的容易に得ることができるけれども、これもOH基が残留し易く、最終ガラス製品を得るのに長時間が必要とされ、高温粘性のものが得られ難いという不利があるし、アルコキシシラン中のアルキル基の分解で発生した炭素分がガラス中に混入し易く、これをシリコン単結晶引き上げ用ルツボ、拡散用治具とすると泡や黒点不純物が数多く発生するという欠点がある。

【0005】そのため、本発明者らはゾル・ゲル法により高温粘性の高い合成石英ガラスの製造方法についての研究を行ない、これについてはテトラメトキシシラン(TMOS)を20~5重量%のアンモニアの存在下に加水分解させてシリカ一次微粒子を合成し、仮焼、焼結、粉碎後、溶融する方法を提案しており(特開平2-80329号、特公平5-67575号、特開平3-5329号各公報参照)、これらによれば残留OH基やCl基を除去できるため、これをシリコン単結晶引き上げ用ルツボや耐熱性半

導体治具などに使用できるし、これはまた半導体封止材用低 α 線充填剤に応用できることも確認されているが、このテトラメトキシシランは一般にクロロシランとアルコールとの反応により合成されるために、微量に塩素を含有しており、したがって加水分解時にシリカゲル中に微量の塩素が含まれてこれがガラスを発泡させたり、加水分解後のアルコール-水-アンモニア系溶液は廃棄されるという問題点がある。

【0006】なお、このゾル・ゲル法による合成石英ガラスの製造方法については、ゲルに加熱水蒸気を接触させてゲル中に含まれているアルコールを回収するということが提案されている(特公平6-643号公報参照)が、これは触媒として酢酸を使用したものでアンモニアを使用するものではないので、アルコール-水-アンモニア溶液の回収ではなく、ここに回収されたアルコールの利用方法は何も述べられていない。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明はこのような従来法における不利、欠点、問題点を解決した合成石英ガラスの製造方法に関するもので、これはアルコキシシランをアンモニアおよび/またはアンモニア水の存在下で連続的に加水分解、縮重合してシリカゾル懸濁液を得、これを固液分離し、その後このシリカを乾燥、仮焼、焼結して合成石英ガラスとするゾル・ゲル法による合成石英ガラスの製造方法において、固液分離後の白濁液からアルコール-水-アンモニア溶液をシリカ微粒子と分離する工程、アルコール-水-アンモニア蒸気をアンモニア、水-アルコール溶液に分離回収する工程、回収されたアンモニアを再度加水分解縮重合器に導入するアンモニア循環工程、その後の水-アルコール系溶液から高純度アルコールを蒸留する工程、当該蒸留アルコールを金属けい素と反応させてアルコキシシランを得る工程とからなることを特徴とするものである。

【0008】すなわち、本発明者らはアルコキシシランをアンモニアおよび/またはアンモニア水の存在下に連続的に加水分解、縮重合し、得られたシリカゾル懸濁液を固液分離し、その後このシリカを乾燥、仮焼、焼結する、ゾル・ゲル法による合成石英ガラス製造方法におけるアンモニアとアルコールの回収、再使用方法について種々検討した結果、これについてはまず、シリカゾル懸濁液を固液分離して得た白濁液からシリカ微粒子とアルコール-水-アンモニア系溶液とを分離回収し、このシリカ微粒子は常法に基づいて合成石英ガラスとするが、このアルコール-水-アンモニア系溶液からはこれを蒸気化してアンモニアと水-アルコール溶液に分離回収して、アンモニアは再度加水分解縮重合器に導入すればアンモニアをアルコキシシランの加水分解工程にそのまま再使用することができることを見出した。また、ここに分離回収されたアルコール-水溶液については、これを蒸留して高純度アルコールを回収し、このアルコールを

金属けい素と反応させてアルコキシシランとするとアルコールの活用で原料としてのアルコキシシランを有利に得ることができることを確認して本発明を完成させた。以下にこれをさらに詳述する。

【0009】

【作用】本発明による合成石英ガラスの製造方法は、アルコキシシランをアンモニアおよび／またはアンモニア、アルコールを含有する水溶液中で連続的に加水分解、縮重合してシリカゾル懸濁液とし、これを固液分離し、得られたシリカを乾燥、仮焼、焼結するというゾル・ゲル法による合成石英ガラスの製造方法において、固液分離後の白濁液から単蒸発によってシリカ微粒子とアルコール-水-アンモニア系溶液を分離する工程、アルコール-水-アンモニア系蒸気からアンモニアと水-アルコール溶液を分離して得たアンモニアを再度加水分解縮重合器に循環する工程、水-アルコール溶液を蒸留してアルコールを高純度アルコールとして回収する工程、このアルコールを金属けい素と反応させてアルコキシシランとする工程とからなり、このアルコキシシランを始発材として循環させることよりなるものであり、これによればアンモニア、アルコールを有効成分として回収、再使用することができるので、この合成石英ガラスの製造を有利に行なうことができるという有益性が与えられる。

【0010】本発明で使用されるアルコキシシランはコスト的な面、高い反応速度性が得られることからテトラアルコキシシランとすることがよいが、これをテトラエトキシシランとすると得られる合成石英ガラスがこれをテトラメトキシシランとした場合よりもOH基量の多いものとなり、高温粘性の低いものになるという不利が生ずるので、テトラメトキシシランとすることがよい。また、このアルコキシシランの加水分解はアンモニアの存在下で行なわれるが、このアンモニアは高純度の28%アンモニア水とすればよく、これはアンモニア水とアルコールとの混合液としてもよいが、このアルコールとしては高い反応速度を維持し、廃液の分離回収の観点からメタノールとすることが好ましい。

【0011】しかし、このアルコキシシランを加水分解するとき、このアルコキシシランとアンモニアは反応器中に同時に滴下されるが、このときに滴下されるアンモニア濃度はこれが20%以下であると加水分解時に反応器内でゲル化が促進され、連続操作がしばしば不可能となり、また連続操作ができてもしリカの仮焼時に黒点不純物が発生したり、灰色の仮焼粉体となり、焼結ガラス化しても発泡したり、高温粘性の低いガラスとなるので、これは20%以上とすることが好ましい。

【0012】この加水分解、縮重合で得られたシリカゾル懸濁液中におけるシリカ微粒子の粒径はアルコキシシラン、アンモニア、メタノール、水の重量比、反応温度、攪拌速度、供給速度によって制御されるが、OH基

含有量が少なく、以後の操作でのハンドリング性の優れたシリカ粉末を製造するためには、平均粒径（一次粒子およびその塊状粒子を含んで）が200～5,000nmのものとすることがよい。このようにして得られたシリカ粒子スラリーは既存の固液分離操作によって分離されるが、この固液分離機としては遠心分離器、フィルタープレス、加圧／真空濾過機が好適とされる。

【0013】このようにして固液分離されたシリカ微粒子からの合成石英ガラスの製造に当って、このものはここに残留している有機物、水分などを除去するために、空気中あるいは酸素中で乾燥、仮焼される。この仮焼は1,000℃以下では有機物が完全に酸化されず黒点として残留したり、閉口化が完全でないためにOH基がガラス中に残留したり、次工程の焼結ガラス化までの間に残留細孔中に不純物が混入することがあるし、1,300℃以上とすると溶融化が起り始めて球状シリカ微粒子として回収できなくなったり、融着によって閉じこめられた気泡が焼結後泡となって発生することがあるので、これは1,000～1,300℃程度で行なうことが必要とされる。この仮焼終了後、このものは真空中あるいはヘリウムガス中などで、1,500～1,900℃程度で焼結すると、透明ガラス化して合成石英ガラスインゴットとして得ることができる。

【0014】このようにして得られた合成石英ガラスインゴットは焼結工程時表面に付着した異物を除去するために10～20重量%のフッ酸で1～5分間処理後洗浄、乾燥され、その後粉碎、分級、磁力選鉱、浮遊選鉱、塩酸処理、フッ酸処理、熱処理工程を経て高純度シリカガラス粉末とされるが、このものは種々の用途に合わせて粒度分布が調節される。

【0015】この粉碎は、まずガラスインゴットをジョークラッシャー、ハンマークラッシャーなどの粗粉碎機で5～2mm程度の粒状とし、その後ディスクミル、コーンミル、チューブミル、ローレルミルなどの中粉碎機で粉碎し、分級工程と組合わせて閉回路粉碎するのが工業的には好ましい。この粉碎は粉碎時に摩耗により目的とする石英ガラス粉末中に混入されるものが鉄であると事後における磁力選鉱法で除去し易いということから、鉄系の媒体を用いて行うことが良く、したがってこれは例えばライニング、ボールが鉄系のものであるボールミルやロッドミル、歯、破碎板、ドラムが鉄系のもので作られたジョークラッシャーやディスクミル、ローラーミル等を使用して行うことがよいし、分級も篩別網や分級機内が鉄系のものとすることがよい。

【0016】また、この分級工程においては、合成石英ガラス粉末が粒度分布上500～150μmが好適に篩別されるが、篩い上げ品は再度中粉碎機にかけて分級され、篩い下げアンダー品は回収してから磁力選鉱、浮遊選鉱、酸処理などを組み合わせる精製方法で高純度化し、これを再度合成石英ガラスインゴットとして循環させる

ことが望ましい。なお、工業的に充分精製された高純度シリカガラス粉末を得るためには、磁力選鉱後インゴット粉碎粉に付着している微粉状の鉄粉を除去するためにこれを10〜35重量%の塩酸水溶液で酸処理し、ついで酸性のまま浮遊選鉱槽に移し、バイン油を入れ、泡沫連続浮遊選鉱を行ってルツボ形成時の泡の発生原因となるゴムと他の有機物を除去した後に脱水乾燥し、その後バイン油等有機物を完全除去するために、800〜1,300℃の温度で最終仮焼を行えばよいが、この最終仮焼の前処理として2〜10重量%のフッ酸洗浄を行うと、仮焼後の着色等を防止でき、粒子表面の汚れを除去すると共にその純度を向上させることができる。

【0017】本発明は、上記したゾルゲル法による高純度合成石英ガラスの製造方法において、アルコキシシランをアンモニアの存在下連続的に加水分解及び縮重合し、連続的に生成されるシリカゾル懸濁液を固液分離し、その際生成するアルコール-水-アンモニア系懸濁液より、アンモニアを回収し加水分解工程に循環すると共に、アンモニアを分離したアルコール-水系溶液より高純度のアルコールを蒸留によって回収分離し、アルコキシシラン合成原料とするものである。

【0018】このシリカゾル懸濁液から分離されたアルコール-水-アンモニア系懸濁液は少量のシリカ微粒子を含有しているため白濁しているので、まず単蒸発でシリカ微粒子を分離する。この単蒸発は回分式でも連続式でもよいが、アンモニア発生量を安定させるためには連続式とすることがよい。シリカ微粒子を分離したアルコール-水-アンモニア系蒸気は一旦凝集器で液化させてポンプによってアンモニア分離塔に導入しても、凝集させずにアンモニア分離塔に導入してもよいが、アンモニア分離塔のリボイラー中のアンモニア濃度を低くするためには凝集させずにアンモニア分離塔に導入させることがよく、アンモニア分離塔全体のアンモニア濃度を下げるためにはアルコール-水-アンモニア系蒸気はアンモニア分離塔塔頂付近に導入することがよい。

【0019】このアンモニア分離塔のコンデンサーの温度はアルコール水を凝縮できる温度である0〜30℃とすればよく、これにより温度を低くすると還流液のアンモニア濃度が高くなって分離塔釜のアンモニア濃度が1,000ppm以上となり、その後の高純度アルコールの回収が困難となるので、このアンモニア濃度は200ppm以下、好ましくは50ppm以下とすることがよい。このようにすると、アンモニア分離塔塔頂からはメタノール分圧分を除いて高濃度のアンモニア蒸気を得られ、釜からはアンモニア濃度50ppm以下のアルコール水系溶液が得られる。このアンモニア分離塔塔頂から得られたアンモニア蒸気は、そのまま、あるいは超純水に吸収させアンモニア水として加水分解縮重合器に導入すればよく、これによれば回収したアンモニアによってアルコキシシランの加水分解をすることができるという工業的有利性が与えられ

る。

【0020】このアンモニアを分離したアルコール-水系溶液からは蒸留などの公知の方法で高純度アルコールを回収するのであるが、このアルコールを金属けい素と反応させてアルコキシシランとするには、反応触媒の失活を防ぐために、アンモニア1,000ppm以下、水分1,000ppm以下、好ましくはアンモニア500ppm以下、水分500ppm以下とする必要がある。このアルコキシシランは始発材として使用することができるし、実質的に塩素の存在しない系での合成であるため、仮焼時の黒点不純物、焼結時の発泡もなく、耐熱性の高い合成石英ガラスを与えるものになるという有利性が与えられる。

【0021】このように本発明によれば簡単な装置によって固液分離後のアルコール-水-アンモニア系液からアンモニア、アルコールを系外に出さない閉回路で回収することができるので、アンモニアとアルコールは使用時のロス補給だけで済むという有利性が与えられるが、これは例えば図1に示した系で行えばよい。図1は本発明による合成石英ガラス製造方法の全反応系の系統図を示したものであるが、これはアルコキシシランのアンモニアによる加水分解縮重合で開始され、これで生成したシリカゾル懸濁液は固液分離によってシリカ微粒子とアルコール-水-アンモニア系溶液に分離される。このシリカ微粒子は乾燥、仮焼、焼結によって目的とする合成石英ガラスとされるが、アルコール-水-アンモニア系溶液は単蒸留によってアンモニアを分離する。このアンモニアガスはそのまま、あるいは水に溶解したアンモニア水として加水分解縮重合器に循環されるが、アルコール-水溶液からは蒸留によりアルコールが作られ、このアルコールは金属けい素との反応でアルコキシシランとされ、これが始発材として循環される。

【0022】

【実施例】つぎに本発明の実施例をあげる。

実施例

テフロンライニング製の5リットル反応器に、半導体グレード高純度28%アンモニア水〔昭和電気(株)製〕を超純水で20%アンモニア水としたもの1.0リットルを仕込み、これにテトラメトキシシラン26.5リットル/時と20%のアンモニア水17.20リットル/時とを同時に滴下し、40〜50℃の密閉系で反応させたところ、シリカ濃度が約23重量%のシリカゾルが連続的に42.60kg/時得られたので、これを遠心分離器(国際遠心器社製)を用いて固液分離したところ、湿潤ゲル①12.1kg/時、白濁したメタノール-水-アンモニア系溶液30.5kg/時が得られた。

【0023】この一連の反応-固液分離操作を5時間連続で行なったところ、約150kgの白濁したメタノール-水-アンモニア系溶液が得られたが、この組成をガスクロマトグラフ(カラム:ボラバックR)でしらべたところ、アンモニア濃度は10.2重量%、水25.5重量%、メタ

ノール64.3重量%であった。よって、このメタノール-水-アンモニア系懸濁液を20リットルのガラス製単蒸発器に仕込んで単蒸留し、予め釜に水：メタノール組成=23.3：76.7重量%の溶液を仕込んで全還流させ、蒸発したガスをアンモニア分離塔塔頂に導入したところ、塔頂より97重量%のアンモニアガスが約3.0kg/時で発生していることがガスクロマトグラフ分析により判り、アンモニアの全収率は80%であり、この場合には塔釜からアンモニア濃度が31ppmのアルコール水系溶液が回収された。

【0024】また、このアルコール水系溶液をアルコール蒸留塔に導入したところ、塔頂よりアンモニア濃度150ppm、水300ppmのメタノールが約19kg/時で回収され、メタノールの全収率は約80重量%であった。ついで、コンデンサー付きの20リットルガラスライニング反応器に、10kgのテトラメトキシシラン、5kgの金属けい素粉末(D₅₀=15μm)、250gのナトリウムメチラートを仕込んで加熱還流させ、これに金属けい素：メタノール=1：4(モル比)の混合物28.4kg/時を供給したところ、反応は約100°Cで平衡に達し、約29.5kg/時の凝縮液が流出したが、この凝集液はテトラメトキシシラン87重量%、メタノール約13重量%からなるもので、メタノールをその後ストリッパーで分離回収し反応器に循環させ、テトラメトキシシランを蒸留塔リボイラーに導入したところ、テトラメトキシシラン25.6kg/時が流出し、この収率は98.5%であった。

【0025】つぎに、上記したアンモニア分離塔から発生したアンモニアガスを前記したテフロンライニング製加水分解反応器にキャピラリー管により循環し、前記した20重量%のアンモニア水 17.20リットル/時を4重量

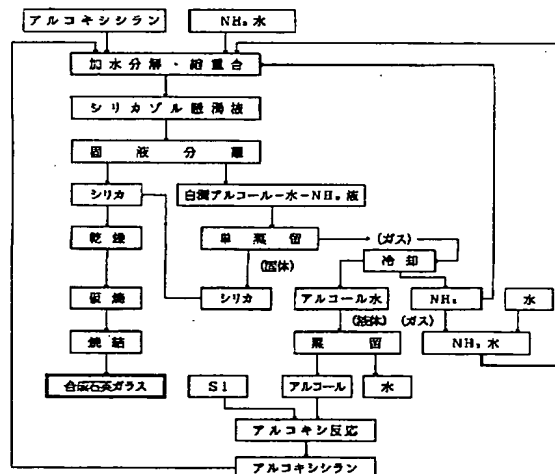
*%アンモニア水 17.20リットル/時に変更し、これに上記で得たテトラメトキシシラン24.6リットル/時を加え、5時間連続反応を継続したところ、11.3kg/時の湿潤ゲル②が得られたので、この湿潤ゲル②と上記で得た湿潤ゲル①とを乾燥、仮焼、焼結ガラス化したところ、OH基含有量が1ppm以下で、1,400°Cにおける粘性対数が10.70、10.74である合成石英ガラスが得られた。【0026】

【発明の効果】本発明は合成石英ガラスの製造方法に関するもので、これは前記したようにアルコキシシランをアンモニアおよび/またはアンモニア水の存在下で連続的に加水分解、縮重合してシリカゾル懸濁液を作り、これを固液分離し、シリカ微粒子を乾燥、仮焼、焼結して合成石英ガラスとするゾル・ゲル法による合成石英ガラスの製造方法において、固液分離後のアルコール-水-アンモニア系溶液からアンモニアを回収し、これを再度加水分解縮重合器に循環すると共に、アルコール-水系からアルコールを回収し、これを金属けい素と反応させてアルコキシシランとして循環するというものである。20

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による合成石英ガラス製造方法の全反応系の系統図を示したものである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 古沢 道隆
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地
の1 信越化学工業株式会社 合成技術
研究所内

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)

C03B 8/02

C03B 19/12

C03B 20/00